

導電性微細炭素複合粉、固体高分子型燃料電池用触媒及び燃料電池

関連出願との関係

この出願は、米国法 111 (b) の規定に従い 2000 年 11 月 6 日に提出された米国仮出願第 60/245,712 号及び米国仮出願第 60/245,716 号の出願日の利益を米国法 119 (e) (1) により主張する米
5 国法 111 (a) の規定に基づく出願である。

技術分野

10 本発明は導電性微細炭素複合粉に関する。さらに詳しく言えば、導電材料として、特にリチウム (Li) 電池、電気二重層コンデンサ等の電極材、燃料電池等の触媒担持用に有用な微細炭素複合粉、その製造方法、その炭素複合粉を使用した固体高分子型燃料電池用触媒、その触媒を用いた固体高分子型燃料電池セル及び電池に関する。

背景技術

15 近年、Li 電池、電気二重層コンデンサ、燃料電池等に炭素粉末材料が多々使用されるようになってきている。その中でも、カーボンブラックに代表される微細な炭素粉は従来の導電性付与材 (例えば樹脂への添加)、摺動材に加
20 えて、これら電池の電極材料、もしくは添加剤、触媒担持用担体として広く使用されている。

Li 電池においては、例えば負極の主材で黒鉛粉の粒子間の導電性を維持する為の添加材に使用されている。あるいは、燃料電池においては、白金を担持した状態でカーボン基材に塗布され、アノード極、カソード極等への電
25 極触媒として使用されている。また、電気二重層コンデンサにおいては、電極の主材である活性炭粉の粒子間の導電性維持のための添加材として使用さ

れている。これらは、通常のコークス等の粉碎による μm オーダーの炭素粉より小さい、いわゆるサブミクロンオーダーの炭素粉であり、微粉であることによりそれより大きい数～数十 μm の粒子の粒子間の導電性を向上させる導電材として有用である。

- 5 このような微細な炭素粉末は、通常黒鉛粉並に、電極では導電性が良いこと、また電池では、炭素質部材が酸に腐食されにくいこと等の電氣的、化学的な特性が求められている。

- 10 カーボンブラックは、これら特性をある程度具備した材料として、広範囲に使用されている。一般に通常のコークスを原料とした炭素では、例えば高温加熱により黒鉛化することにより化学的に安定化し、耐食性を改良しようとする試みがなされてきている。しかしながらカーボンブラックは、難黒鉛化性の材料であり、単なる加熱により黒鉛化することは難しかった。

- 15 このため、例えば特開昭62-246813号には、カーボンブラックにホウ酸を添加してスラリーとし、 $1000\sim 2000^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱することにより、黒鉛化を示す指標としての炭素結晶の面間隔 d_{002} が 3.41\AA (0.341nm) まで低下し黒鉛化したことが示されている。しかし、本発明者らの研究によると、カーボンブラックでは d_{002} は完全な黒鉛としての理論値 3.354\AA よりもはるかに大きな値である 3.40\AA 以下には下がらず、また、単に黒鉛化のための加熱だけでは導電性はかならずしも求められるほどの向上をしなかった。

- 20 従って、本発明の第1の課題は化学的耐食性及び導電性の向上した結晶性に優れた黒鉛化微細炭素粉を開発し、この炭素粉を用いて高性能の固体高分子型燃料電池用触媒、及びその触媒を用いた固体高分子型燃料電池電池を提供することにある。

- 25 さらに、自動車用等内燃機関の排ガスによる環境汚染問題から、近年電気自動車 (EV) が代替手段として開発されているが、その動力源として燃料電池に期待が高まっており、高性能、小型化の燃料電池が求められている。

燃料電池には、使用する電解液の種類により、アルカリ型、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体高分子型等の種々のタイプの燃料電池があり、より低温で稼働でき、扱い易く、かつ出力密度の高い固体高分子型燃料電池が電気自動車（EV）用の動力源として注目を集めている。

- 5 固体高分子型燃料電池に用いられる単セルの一例の断面構造を図2に示す。基本的な単セル構造は、中央に適度な水分を含むイオン交換膜14を挟んで、アノード触媒層13とカソード触媒層15からなる電極から構成されている。アノード触媒層13及びカソード触媒層15は、通常いずれも白金または白金合金の粉末を担持したカーボン粉末をペースト状にしてシートに塗布したものが用いられている。カーボン粉末としては、導電性があれば特にその種類については制限されないが、触媒を担持するに十分な比表面積を有するものが好ましく、カーボンブラックが一般的に用いられる。
- 10

- アノード触媒層13及びカソード触媒層15の各々の外側には、反応時に発生する水およびガスを通過させるための導電性の多孔質アノードガス拡散シート12、多孔質カソードガス拡散シート16が設置され、最も外側にカーボン製の溝付セパレータ板11にて反応ガス流路が設けられて単セルが構成される。このような単セルを多数（数百セル）積層して高出力の電池が構成されるものである。
- 15

- 燃料電池の反応は前記触媒層上で起こるため、どのようにして触媒を有効利用するかが、燃料電池のエネルギー量を左右する最大の要因である。この白金触媒の利用効率を最大にするためには、担体となるカーボンの特性、例えば導電性、白金の密着性（担持性）、あるいは電解液（イオン）に対する耐食性、熱伝導性等が大きく影響する。
- 20

- また、セルの構成要素としての密着性、例えばイオン交換膜及びガス拡散シートとの面圧が長期に亘り維持される必要がある。
- 25

数百セルの単セルを積層し全体を所定の締め圧で締め上げられた構造から

なる燃料電池を長期に亘り運転するとセパレータ板、ガス拡散シート等がクリープ（厚さが薄くなる現象）するが、このクリープ量は単セル当たりでは微量であるが、数百セル全体では相当なものになる。

結果として現在使用されているカーボンブラック単体での担持体は電池の
5 高性能化のための電気伝導性が不足しているばかりでなく、長期運転すると各パーツ間の面圧が下がり、各パーツ間の接触抵抗が増え電池の内部抵抗が増大し、電池性能が低下する不具合を生じている。具体的には、数1000時間を超える耐久試験で、出力が7～8割まで低下してしまうことが往々にして見られる。

- 10 従って、本発明の第2の課題は、従来の触媒担体であるカーボン単体での長時間使用時の耐久性の劣化を補う触媒担体を開発し、より大きな最高出力を出せる触媒担体、それを使用した触媒及び電池を提供することにある。

発明の概要

- 15 前記課題に鑑み本発明者らが鋭意検討した結果、従来黒鉛化しにくいとされていたカーボンブラックを用いて、X線面間隔 C_0 値（すなわち d_{002} の2倍値）が0.680nm未満（すなわち d_{002} が3.40Å未満）の黒鉛化したサブミクロンの微細粉末状炭素粉が得られることを見出し、さらにこれを燃料電池用触媒担体として使用することにより高性能の燃料電池を得ることに成功
20 した。

また、本発明者らは、触媒担持用として現用の炭素粉（カーボンブラック）に繊維状炭素、特に気相成長炭素繊維を混合してなる触媒担持用導電性炭素複合粉を触媒担持用の材料として使用することにより、より高出力かつ高耐久性能を持った触媒電極が得られることを見出した。

- 25 すなわち、本発明は下記の炭素粉、その製造方法、繊維状炭素を含む触媒担持用導電性炭素複合粉、固体高分子型燃料電池用触媒、固体高分子型燃料

電池セル、及び固体高分子型燃料電池に関するものである。

1. 一次粒径 100 nm以下でX線結晶子面間隔 C_0 が0.680 nm未満の炭素粉。

2. 一次粒径 100 nm以下でX線結晶子面間隔 C_0 が0.6730 nm以下である前項 1 に記載の炭素粉。

3. 炭素粉がカーボンブラックである前項 1 または 2 に記載の炭素粉。

4. 圧力 2 MPa の加圧状態のときに $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積比抵抗を示す前項 1 乃至 3 のいずれかひとつに記載の炭素粉。

5. ホウ素含有量が0.001～5 質量%である前項 1 乃至 4 のいずれかに記載の炭素粉。

6. ホウ素含有量が0.1～5 質量%である前項 5 に記載の炭素粉。

7. カーボンブラックに炭化ホウ素 (B_4C) をホウ素量で0.01～7 質量%添加し、非酸化性雰囲気中で2500℃以上で熱処理することを特徴とする前項 1 乃至 6 のいずれかひとつに記載の炭素粉の製造方法。

8. 炭化ホウ素 (B_4C) をホウ素量で0.5～7 質量%添加する前項 7 記載の炭素粉の製造方法。

9. カーボンブラックが、オイルファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラックからなる群から選ばれた少なくとも一種である前項 7 または 8 に記載の炭素粉の製造方法。

10. 前項 1 乃至 6 のいずれかひとつに記載の炭素粉に繊維状炭素を混合したことを特徴とする触媒担持用導電性炭素複合粉。

11. 繊維状炭素が、気相成長炭素繊維である前項 10 記載の触媒担持用導電性炭素複合粉。

12. 炭素粉に気相成長炭素繊維を1～7 質量%混合してなる前項 11 記載の触媒担持用導電性炭素複合粉。

13. 炭素粉が、2500℃以上の温度で熱処理されたものである前項 10 乃至

1 2 のいずれかひとつに記載の触媒担持用導電性炭素複合粉。

1 4 . 気相成長炭素繊維が、2500℃以上の温度で黒鉛化処理されたものであり、該繊維中のホウ素含有量が0.001～5質量％である前項 1 1 乃至 1 3 のいずれかひとつに記載の触媒担持用導電性炭素複合粉。

5 1 5 . 気相成長炭素繊維中のホウ素含有量が0.1～5質量％である前項 1 4 に記載の触媒担持用導電性炭素複合粉。

1 6 . 白金または白金合金と触媒担持用として前項 1 乃至 6 のいずれかひとつに記載の炭素粉を主原料として用いた固体高分子型燃料電池用触媒。

10 1 7 . 白金または白金合金と触媒担持用として前項 1 0 乃至 1 5 のいずれかひとつに記載の炭素複合粉を主原料として用いた固体高分子型燃料電池用触媒。

1 8 . 前項 1 6 または 1 7 に記載の触媒をアノード触媒層及び／またはカソード触媒層として使用した固体高分子型燃料電池セル。

15 1 9 . 前項 1 8 に記載の固体高分子型燃料電池セルを少なくとも2つ以上積層させた固体高分子型燃料電池。

2 0 . 前項 1 6 または 1 7 に記載の触媒をアノード及び／またはカソード電極に用いた固体高分子型燃料電池。

図面の簡単な説明

20 図 1 (A) は、本発明の炭素粉の体積比抵抗測定用セルの縦断面略図である。

図 1 (B) は、本発明の炭素粉の体積比抵抗測定用セルの平面略図である。

図 2 は、本発明による複合粉を触媒層に使用した固体高分子型燃料電池の単セルの基本構成を示す断面図である。

25

発明の詳細な説明

先ず、本発明の第1群である結晶性にすぐれた黒鉛化微細炭素粉、その製造方法、その炭素粉を用いた触媒担持用導電性炭素複合粉、固体高分子型燃料電池用触媒、固体高分子型燃料電池セル、及び固体高分子型燃料電池について詳細に説明する。

- 5 本発明の炭素粉を得るのに用いる原料は、カーボンプラックと呼ばれる無定型炭素質からなるサブミクロンの微粒子である。このカーボンプラックの製法としては、クレオソート油等の芳香族炭化水素油を不完全燃焼させたオイルファーネスブラック（商品名：ケッチェンブラック、バルカン等）、アセチレンを原料にして完全燃焼法で得られるアセチレンブラック（商品名：デンカブラック等）、天然ガスを原料にして完全燃焼法で得られるサーマルブラック、天然ガスを原料にして不完全燃焼法で得られるチャンネルブラック等があり、いずれも使用できる。

これらの中でもオイルファーネスブラック、アセチレンブラックが好ましい。

- 15 この理由は、カーボンプラックの導電材としての性能を決定する1つの重要な因子である、ストラクチャーと呼ばれる一次粒子の連鎖構造（凝集構造）にある。これは、カーボンプラックの構造が一般的に、微球状の一次粒子が集まり不規則な鎖状に枝分かれした凝集構造であり、この一次粒子の個数が多く、つながりが枝分かれして複雑なもの（ハイストラクチャー状態）のもの程、導電性付与効果が高く、オイルファーネスブラック、アセチレン
- 20 ブラックでこのハイストラクチャー状態のものが得られ易いためである。

- 本発明の炭素粉は、ホウ素を含むことが好ましい。ホウ素を含有する炭素粉は例えばカーボンプラックと炭化ホウ素（ B_4C ）、酸化ホウ素、窒化ホウ素等のホウ素化合物と混合した状態で、非酸化性雰囲気にて2500℃以上に熱
- 25 処理を行うことにより製造することが出来る。

これらのうち、文献には記載のない好ましい方法であるカーボンプラック

を炭化ホウ素 (B_4C) と混合し、高温加熱する方法について説明する。

炭化ホウ素を、粒径 $40 \mu m$ 以下に粉碎しカーボンブラックと混合する。炭化ホウ素の平均粒径としては、 $20 \mu m$ 以下が好ましい。これより大きいと添加効果が小さくなり、歩留まりも悪くなり、生産性が落ちる。

- 5 粉砕機としては、市販の一般的な衝撃タイプの粉砕機（例えば、ローラーミル、ボールミル、パルペライザー等）が使用できる。なお、炭化ホウ素は、粉砕しにくいのでカーボンブラックとの混合前に、事前に粉砕しておくことが好ましい。

- 10 炭化ホウ素の添加量は、ホウ素換算値で $0.01 \sim 7$ 質量%、好ましくは $0.5 \sim 7$ 質量%の範囲が適当である。この範囲より少ないと黒鉛化が進行しにくく、 7 質量%を超える量を添加してもそれ以上の黒鉛化進行効果は見られない。この範囲で添加されたホウ素は、結果的に炭素粉中に $0.001 \sim 5$ 質量%、好ましくは $0.1 \sim 5$ 質量%存在することにより黒鉛化の効果が現れる。

- 15 炭化ホウ素とカーボンブラックの混合に特殊な機械は必要とせず、均一に混ざるよう注意すればどのような方法でもよい。

- カーボンブラックと炭化ホウ素の混合物の熱処理は、黒鉛性の容器に入れアルゴン等の不活性ガスを流した非酸化性雰囲気にて行うことが好ましい。熱処理温度は、 $2500^\circ C$ 以上が必要である。この温度以下では、黒鉛化が進まず、本発明による単位格子の面間隔 (C_0 値) が $0.680 nm$ 未満、更には 0.6730
20 nm 以下の黒鉛質の微細炭素粉は得られない。

- 黒鉛化のための熱処理炉は、炭素粉粒体を発熱に利用したいわゆるアチソン炉、あるいは高周波炉、固体黒鉛発熱体を用いた炉等、所望の温度で非酸化性雰囲気にて処理できるものが使用可能である。非酸化性雰囲気は、被黒鉛化物をカーボン粉中に埋めるか、もしくは炉内を窒素ガス、アルゴンガス
25 等の不活性ガス雰囲気に置換することによって得ることが出来る。

加熱は、全体の被加熱物が所定温度に達した後は、特に一定時間保持する

必要はない。その後、同じ様に非酸化性雰囲気にて放冷し、軽く攪拌することにより解砕する。

なお、ホウ素の原料として炭化ホウ素に代えて一般に入手し易いホウ酸を混合し熱処理したものでは、黒鉛化による C_0 値低下が充分に見られず、 C_0

5 値を0.680nm未満にするのは難しい。

本発明の上記方法により通常は難黒鉛化性と言われ黒鉛化しにくいカーボンブラックを黒鉛化することができる。

本発明による微細炭素粉は、炭素の黒鉛化度を示す指数として一般に用いられているX線測定による C_0 結晶子面間隔値(d_{002} の2倍値)が、通常
10 のサブミクロン炭素の粉末では見られない低い値である、0.680nm未満、更には0.6730nm以下まで黒鉛化が進んでいることが確認されている。

本発明の微細炭素粉は、その原料としてのカーボンブラックの一次粒子径約数nm～100nmの炭素が一部凝集したものであることから、黒鉛化後もこの一次粒子径のものがそのまま凝集されたものである。

15 凝集粒は、熱処理後の解砕が行われても、その平均粒径、分布は熱処理前とほとんど変わらないと考えられる。

一次粒径は、透過電子顕微鏡(TEM)観察により直接計測することもできる。しかし、ほぼカーボンブラックの製造規格により粒径分布が決まっている。本発明では一次粒径100nm以下のものが好適に使用され、黒鉛化
20 されたものもこの範囲にある。 N_2 吸着比表面積(BET)は黒鉛化することによって小さくなるが、本発明では50～400 m^2/g のものが好適に使用される。

凝集粒の粒径については、一次粒が枝分かれした凝集形態を示しているの
で、正確に測定はできないが、本発明のものでは、例えば遠心沈降法による
25 測定では平均粒径で1 μm 未満のサブミクロン粒子であると考えられる。

本発明による微細炭素粉は、炭化ホウ素と共に熱処理し黒鉛化することに

より通常の未熱処理品、あるいは炭化ホウ素を添加しない熱処理のみのものに比較して黒鉛化が進むと共に導電性が向上する。

ここで導電性（体積比抵抗）は以下のような方法により測定される。

試料の微粉末を図1のような樹脂性の容器に詰め上方及び下方から圧縮ロッドにより加圧し、一定圧のもとで電流を流し、その粉末途中に設置された電圧測定端子間の電圧を読み、容器断面積、電圧端子間距離から比抵抗値を計算する。なお、この比抵抗値は加圧条件により変化し、低加圧の時は高抵抗を示す。加圧を増すに従いある加圧値以上では、加圧条件にかかわらずほぼ一定値となる。本発明では、一般的な電池の電極にかかる圧力として2 M

Paの時の、体積比抵抗値を比較の対象とした。

本発明で使用した体積比抵抗の測定セルは、図1に示すように被測定粉体に電流を流すための銅板製の電流端子3を備えた平面積（1 cm×4 cm）の深さが10 cmの樹脂製セル4であり、途中に電圧測定用端子1を設けている。これに、粉体の押し込みのための圧縮ロッド2を組合せる。セルに一定量の粉体（被測定試料）5を入れ、上部から圧縮ロッド2に圧力をかけ粉体を圧縮していく。

そして、圧力を測定しながら、順次電流0.1 Aを流し、2 MPaの時点で容器底部から差し込まれた2つの電圧測定用端子1の2.0 cm間の電圧（E）Vを読み、以下の式から抵抗値（R）（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）を計算する。

$$R (\Omega \cdot \text{cm}) = (E / 0.1) \times D (\text{cm}^2) / 2 (\text{cm})$$

ここで、Dは粉体の電流方向の断面積（深さ×幅）＝10 dである。

本発明による微細炭素粉は、2 MPaの加圧条件にて上記測定方法により、体積比抵抗が $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下を示す。導電性の向上の面から、炭化ホウ素と共に熱処理を行い、ホウ素量で0.001～5質量%、特に0.1～5質量%のホウ素を含有するものが好ましい。

これを固体高分子型燃料用電池の電極用触媒として使用するには、粉状の

白金または白金合金とこの微細炭素粉を混合したものを主原料とし電極を構成すればよい。

5 固体高分子型燃料電池の単セルの一例の断面構造を図2に示す。中央に適度な水分を含むイオン交換膜14とそれを挟んでアノード触媒層13とカソード触媒層15とが電極を構成する。アノード触媒層13、カソード触媒層15は通常いずれも、白金あるいは白金合金を担持したカーボン粉末をペースト状にしてシートに塗布したものが用いられるようになっている。このカーボン粉末に本発明の炭素粉が適用できる。

10 アノード触媒層13、カソード触媒層15各々の外側には、反応時に発生する水およびガスを通過させるための導電性の多孔質アノードガス拡散シート12、多孔質カソードガス拡散シート16が設置され、最も外側にカーボン製の溝付セパレータ板11にて反応ガス流路が設けられ単セルが構成される。この単セルを多数積層して電池が構成される。

15 本発明の炭素粉をこの触媒の原料として用いることにより、従来の市販のカーボンブラックを原料として用いた場合に比べて導電性と共に化学安定性、発電効率（単位体積あたりの発電量）が向上し、カーボンブラックの表面官能基が減少し、熱分解開始温度が向上するなどして耐久性の向上も見られる。

20 次に炭素粉に繊維状炭素を混合してなる触媒担持用導電性炭素複合粉、その炭素複合粉を使用した固体高分子型燃料電池用触媒、その触媒を用いた固体高分子型燃料電池セル及び電池に係る第2群の本発明について説明する。

炭素粉と炭素繊維との複合粉を燃料電池用触媒担体等の集電体、特に固体高分子型燃料電池の触媒層の担体に使用したとき、長時間使用時の耐久性が改善され、より大きな最高出力が得られる。

25 本発明の複合粉に使用される炭素粉は、先の黒鉛化微細炭素粉に係る第1群の発明で説明したものと同じく、通常平均一次粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下の市販の炭素粉、特にカーボンブラックである。その種類は製法上から、芳香族炭化

水素油を不完全燃焼させたオイルファーネスブラック、アセチレンを原料にして完全燃焼法で得られるアセチレンブラック、天然ガスを原料にして完全燃焼法で得られるサーマルブラック、天然ガスを原料にして不完全燃焼法で得られるチャンネルブラック等が使用できる。

- 5 特に、ハイストラクチャー状態のものが得られることからオイルファーネスブラック、アセチレンブラックを用いることが好ましい。

これらの中でも、前記第1群の発明に係る結晶性にすぐれた黒鉛化した微細炭素粉が好ましい。

- 10 本発明に使用される繊維状炭素は、PAN系のもの、ピッチ系のもの、気相法によるもの、ナノチューブと称するナノメートルほどの径のものはすべて使用可能であるが、適度な弾性を持つことから、熱処理して電気伝導性を高めた気相成長炭素繊維が好適である。

- 15 気相成長炭素繊維（Vapor Grown Carbon Fiber：以下、VGCFと略すことがある。）は、炭化水素等のガスを金属系触媒の存在下で気相熱分解することによって製造されるものである。

- 20 例えば、ベンゼン等の有機化合物を原料とし、フェロセン等の有機遷移金属化合物を金属系触媒として用い、これらをキャリアーガスとともに高温の反応炉に導入し、基板上に生成させる方法（特開昭60-27700号公報）、浮遊状態でVGCFを生成させる方法（特開昭60-54998号公報（米国特許第4572813号））、あるいは反応炉壁に成長させる方法（日本特許第2778434号）等が知られている。

また、特公平3-64606号公報（W086/03455号）では、予めアルミナ、炭素等の耐火性支持体に担持された金属含有粒子を炭素含有化合物と高温にて接触させ70nm以下のVGCFを得ている。

- 25 これら上記の方法により製造されるVGCFは、いずれも本発明に使用することができる。

本発明の複合炭素粉を構成するVGCFは、繊維径が20～300nm、繊維長が100μm未満であるものが使用に適する。これを炭素粉（カーボンプラック）に対して1～7質量%、好ましくは、2～6質量%混合する。

ここで、VGCFの径が20nm未満のものは、工業的に量産が難しいため実用的でなく、また微細なことによるハンドリングの面倒さの割りに効果が出ない。一方、径が300nmを超えるとカーボンプラックの粒径・形状に対して繊維のからまりが十分でなく、添加による導電性の効果が得られ難い。

繊維長が100μmより長いとカーボンプラックとの均一なブレンドが難しいため、結果として複合粉としての効果が得られ難い。

気相成長炭素繊維は、分枝状の構造をとるものが多い。この場合は、分枝の分岐点から先端あるいは次の分岐点までの長さを繊維長とみなす。

VGCFの添加量は、1質量%未満では添加効果が得られ難く、7質量%を超えると白金触媒を表面に担持すべきカーボンプラックの比率が減るため、結果として電池特性が低下してしまう。

ピッチ系炭素繊維やPAN系炭素繊維は、繊維長が100μmより長く、そのままではカーボンプラックとの均一なブレンドがしにくいこと、また導電性付与効果が小さいことも考慮するとVGCFを使用することが好ましい。

本発明では、カーボンプラックは、2500℃以上の温度で熱処理することが好ましい。更にホウ素を0.001～5質量%、好ましくは0.1～5質量%、さらに好ましくは0.5～5質量%含むよう、カーボンプラックと例えば炭化ホウ素、酸化ホウ素、窒化ホウ素等のホウ素化合物、特に炭化ホウ素と混合した状態で、非酸化性雰囲気にて2500℃以上に熱処理を行ったものがより好ましい。

カーボンプラックを2500℃以上に熱処理すると、導電性が良くなるばかりでなく、化学安定性、熱伝導性等の特性も向上し、燃料電池の触媒担体と

して使用したとき、発電効率（単位体積当たりの発電量）が向上し、耐久性（初期の最高出力に対する1000時間以上の連続使用後の最高出力の割合）の向上も見られる。

- 特に2500℃以上の熱処理により結晶化度を上げたものは、これら電池特性の向上が顕著である。その意味で、黒鉛化結晶化度を上げる手段として本発明では、ホウ素化合物の添加により結晶化度を向上させている。

ホウ素化合物とカーボンプラックの混合では特殊な機械を必要とせず、均一に混ざるように注意すればどのような方法でもよい。

- また、熱処理炉は、アチソン炉、高周波炉、黒鉛発熱体を用いた炉等、所望の温度で処理できる炉であればいかなる炉も使用可能である。

加熱時の非還元性雰囲気は、アチソン炉では、被加熱物をカーボン粉中に埋めることにより得られ、他の炉の場合は、必要に応じて窒素、アルゴン等の不活性ガスで雰囲気を置換することで達成できる。

熱処理時間は、全体の被加熱物が所定温度に達する時間が採ればよい。

- V G C Fは、通常、生成後1000℃近辺で焼成されたものが使用される。しかし、カーボンプラックと同様の方法で熱処理したもの、特にホウ素化合物と混合し熱処理したものを使用することによりV G C Fの導電性が向上し、電池とした時の触媒としての電池特性（発電効率、耐久性）の向上に寄与する。

- なお、ここで用いられるホウ素化合物は、熱処理後、所望のホウ素含有量を得られるものであれば使用可能であるが、安定入手、作業性等の面から無機化合物が好ましく、特に炭化ホウ素が好ましい。

なお、ホウ素化合物の熱処理前の添加量は、熱処理条件によりホウ素が揮散してしまう可能性があるため、目標含有量より多くしておく必要がある。

- ホウ素換算値で0.01～10質量%の範囲が添加量として適当である。

これらのカーボンプラック中に前述のV G C Fを1～7質量%均一に混合

したものを触媒担体用粉として触媒層に使用することにより電池特性が大きく向上する。混合は、スクリーフィーダ、サイクルフィーダ等の連続式の混合機、ミキシングロール、ババリーミキサー等のバッチ式の混合機等を使用して行われる。

- 5 なお、共に熱処理前のカーボンブラックとVGC Fとを事前に混合して熱処理することも可能である。また、その時前述のホウ素化合物を事前に添加しておいて熱処理することも可能である。これらの熱処理法によっても同様の効果が得られる。

- 10 次に、この複合粉末に白金または白金合金を担持する方法としては、例えば塩化白金酸 6 水和物を溶解させたエタノール溶液に、その複合粉を添加混合してホットプレート上で攪拌しながら蒸発乾固させ、白金化合物担持粉を得る。さらにこの白金化合物担持粉をヒドラジン 1 水和物溶液に加え攪拌し、イオン交換水で洗浄後乾燥することにより金属白金担持粉を得る等の方法がある。

- 15 この白金担持粉とイオン交換樹脂、または白金担持粉とイオン交換樹脂と撥水性樹脂に蒸留水、または溶剤等を添加し、ボールミル等で十分に攪拌することによりペースト状とする。これをカーボンペーパー上に塗り、溶剤が十分に揮散する温度で乾燥させたものを触媒層として用いることができる。

- 20 前記イオン交換樹脂としては、イオン交換基としてスルホン酸基やカルボン酸基等を有するパーフルオロカーボン樹脂等が用いられ、撥水性樹脂としてはポリテトラフルオロエチレン等が用いられる。

発明を実施するための最良の形態

- 25 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明は下記の例に限定されるものではない。

実施例 1 ～ 7 及び比較例 1 ～ 9

原料のカーボンブラックとして、ファーネスブラック（昭和キャボット製：商品名 N 3 3 0、N 1 1 0。キャボット製：商品名 バルカン X C - 7 2、ブラックパール 2000。ライオン製：商品名 ケッチェンブラック E C - 6 0 0 J D。）及びアセチレンブラック（電気化学工業製：商品名 デンカブラック。）の何れも粒状タイプ（凝集タイプ）を使用した。

上記各種カーボンブラックに、事前に粉砕した平均粒径約 $20 \mu\text{m}$ の炭化ホウ素粉末を表 1 に示す所定量添加し、ホソカワミクロン（株）製ラボミキサーを用いて乾式で混合した。これを実施例 1 ～ 7 用の試料とした。

比較の意味で、炭化ホウ素粉末を添加しないもの（比較例 2、5、8）、ホウ酸とカーボンブラックを 70°C の温水で混合してスラリーを作製し、その後 130°C で乾燥して重量測定を行いホウ酸添加量を求めたもの（比較例 3、4、6、7）を準備し比較試料とした。

熱処理は、試料を黒鉛の箱に入れアチソン炉中に埋めこみ所定温度で 5 分間保持した。比較例 1 では、所定温度（熱処理温度）を 2500°C 以下（ 2180°C ）とした。表 1 に実施例 1 ～ 7、比較例 1 ～ 8 の実験条件を示す。

表 1

	原料カーボン ブラック	熱処理温度 ℃	炭化ホウ素添加量 (杓素量換算質量%)	ホウ酸添加量 (杓素量換算質量%)
実施例 1	N330	2830	0.5	0
実施例 2	パールン XC - 72	2780	3.0	0
実施例 3	N110	2910	7.0	0
実施例 4	N330	3020	4.0	0
実施例 5	EC-600JD	2990	4.0	0
実施例 6	デノンブラック	2650	4.0	0
実施例 7	ブラックパール 2000	2720	4.0	0
比較例 1	N330	2180	7.0	0
比較例 2	パールン XC-72	2970	0	0
比較例 3	N110	2690	0	6.3
比較例 4	N330	3010	0	5.7
比較例 5	EC-600JD	3010	0	0
比較例 6	EC-600JD	3000	0	4.3
比較例 7	デノンブラック	2890	0	4.8
比較例 8	ブラックパール 2000	2880	0	0

熱処理後は、常温まで非酸化性雰囲気中で冷却し、前述のラボミキサーで
5 解砕した。

その後、X線回折により C_{60} 値を測定すると共に、前記の測定セルにより、
2 MP a での電圧降下から体積比抵抗値を計算した。また、この時の炭素粉
中のホウ素（B）も試料を前処理して I C P 発光分光分析（Inductively
Coupled Plasma emission Spectroscopy）で測定した。

10 その結果を表 2 に示す。なお、参考として原料として使用した市販品の 6
種類のカーボンプラックについての測定データも合わせて示す。

表 2

	B含有量 質量%	C ₀ 値 (nm)	圧密抵抗 (mΩ・cm)
実施例 1	0.3	0.6719	72
実施例 2	1.9	0.6719	60
実施例 3	4.3	0.6715	74
実施例 4	2.0	0.6710	52
実施例 5	2.1	0.6711	37
実施例 6	3.0	0.6719	50
実施例 7	2.2	0.6771	82
比較例 1	6.9	0.6890	176
比較例 2	—	0.6875	120
比較例 3	1.5	0.6823	138
比較例 4	1.4	0.6805	117
比較例 5	—	0.6861	87
比較例 6	0.9	0.6807	72
比較例 7	1.2	0.6819	122
比較例 8	—	0.6850	121
N110	—	測定不能 (ヒ°-ク無)	221
N330	—	測定不能 (ヒ°-ク無)	238
パルソン XC-72	—	測定不能 (ヒ°-ク無)	158
EC600JD	—	測定不能 (ヒ°-ク無)	119
デソカブラック	—	0.6980	144
ブラックパール 2000	—	測定不能 (ヒ°-ク無)	122

- 5 次にデソカブラックを使用してホウ素（B）入り熱処理品サンプル（実施例 6）とホウ素（B）無添加未熱処理品の通常市販品（粒状品）サンプル（比較例 9 用試料とする）を解砕して触媒担持用に使用し固体高分子型燃料電池の単セル評価を行った。

- 10 上記 2 サンプルを用いて以下のようにして触媒層を形成し、図 2 に示す構成の固体高分子型燃料電池の単セルを作成し、電池特性の評価を行った。

白金を 30 質量%担持したカーボンプラックサンプル粉末 1.5 g とフッ素

系イオン交換樹脂（商品名：ナフィオン，デュポン社製）の5質量％溶液の濃縮液10gと蒸留水5gをボールミルにて30分間混合してペーストを得た。このペーストを30質量％の撥水性樹脂ポリテトラフルオロエチレンで処理したカーボンシート（昭和電工製、商品名：SCTシート）からなるガス拡散層へ塗布した後、60℃で10分間乾燥し、130℃、200N/cm²で1分間加熱して、白金を1mg/cm²担持した触媒層を形成したガス拡散電極を作製した。

上記電極（アノード触媒層13／多孔質アノードガス拡散シート12、カソード触媒層15／多孔質カソードガス拡散シート16）、及び縦250mm×250mm×厚み8mmの溝付セパレータ板11、イオン交換膜（デュポン社製、商品名：ナフィオン）14を図2のように挟んで対向させて固体高分子型燃料電池の単セルを構成した。

この単セルで燃料ガスを水素、酸化ガスを空気として、10N/cm²の加圧で運転したときの最高出力値から固体高分子型燃料電池の電池特性を評価した。

また、耐久性の評価として、出力0.3W/cm²で4000時間連続運転したときの出力の保持率（運転開始時の出力に対する4000時間運転時の出力の割合）をみた。

カーボンブラックとホウ素（B）含有量及びそれを使用した触媒を使用した単セルの電池特性（最高出力、保持率）の結果を表3に示す。

表 3

使用カーボンブラック製造条件			単セルの特性	
使用サンプル 粉末	B添加量 質量%	熱処理条件 ℃	最高出力 W/cm ²	耐久性能 %
実施例 6	4.0	2650	0.31	84
比較例 9	0	なし	0.13	75

表 1～3 から本発明によりこれまでに無かった黒鉛化の進んだサブミクロ
5 ンの炭素粉が得られ、黒鉛結晶化による化学的安定性、導電性の向上による
電池用材料として有効であり、これを固体高分子型燃料電池の触媒として使
用したものは、従来より発電特性、耐久性が向上することが明らかである。

実施例 8～19 及び比較例 10～12

10 カーボンブラックとして、以下の粉末サンプルを準備した。

(1) 未熱処理品

電気化学工業（株）製アセチレンブラック（商品名：デンカブラック（粒
状タイプ））（以下、KCBと略記する。）をそのままサンプルとした。

(2) 黒鉛化熱処理品

15 昭和キャボット（株）製ファーネスブラック（商品名：ショウブラック
（粒状タイプ））を黒鉛製ルツボに詰めてアチソン炉により 10 日間をかけ
て、2500℃、2700℃の各温度で焼き上げて、処理温度の異なるサンプルを準
備した。以下この熱処理カーボンブラックをGrCBと略記する。

(3) ホウ素含有黒鉛化熱処理品

20 昭和キャボット（株）製ファーネスブラックと、事前に粉碎した電気化学
工業（株）製炭化ホウ素粉とを混合した後、黒鉛製ルツボに詰めて、アチソ
ン炉により2500℃、2700℃の各温度で焼き上げて、処理温度の異なるサンプ
ルを準備した。また熱処理後のサンプルについてホウ素含有量を化学分析に
て確認した。以下、ホウ素を含有する熱処理カーボンブラックをB-GrC

Bと略記する。

また、気相成長炭素繊維として昭和電工（株）製気相成長炭素繊維（商品名：VGCF）で径が概ね30 nm、50 nm、100 nm、200 nm、300 nmのものを5点準備した。

- 5 これらを走査型電子顕微鏡（SEM）観察した結果、繊維長は全て100 μ m未満であり、また全てのサンプルが分枝構造形態を示していた。

これらを表4に示すような条件にて、単独で非酸化性雰囲気で焼成したもの（VGCF1～VGCF6）、前記（3）のホウ素含有黒鉛化熱処理品と同様に黒鉛化熱処理をしたもの、または前述の電気化学工業（株）製の炭化

- 10 ホウ素を粉碎しスクリーフィーダーにて混合し熱処理をしたもの（B-VGCF1～B-VGCF6）の各種気相成長炭素繊維サンプルを調製した。

表 4

サンプルNo	熱処理温度 ($^{\circ}$ C)	繊維径 (nm)	ホウ素含有量 (質量%)
VGCF1	1200	300	0
VGCF2	1200	200	0
VGCF3	1200	30	0
VGCF4	2800	300	0
VGCF5	2800	200	0
VGCF6	2800	50	0
B-VGCF1	2500	200	0.5
B-VGCF2	2500	200	3
B-VGCF3	2500	200	7
B-VGCF4	2700	300	5
B-VGCF5	2700	200	0.5
B-VGCF6	2700	100	3

上記サンプルを用いて以下のようにして触媒層を形成し、図2に示すよう

な固体高分子型燃料電池の単セルを作成し、電池特性の評価を行った。

白金を30質量%担持したカーボンブラックまたはカーボンブラックとVGC FまたはB-VGC Fの複合粉末（表5参照）1.5gとフッ素系イオン交換樹脂（商品名：ナフィオン。デュポン社製）の5質量%溶液の濃縮液1

- 5 0gと蒸留水5gをボールミルにて30分間混合してペーストを得た。このペーストを30質量%の撥水性樹脂ポリテトラフルオロエチレンで処理したカーボンシート（昭和電工製、商品名：SCTシート）からなるガス拡散層へ塗布した後、60℃で10分間乾燥し、130℃、200N/cm²の圧をかけて1分間加熱して、白金を1mg/cm²に相当するように担持した
- 10 触媒層を形成したガス拡散電極を作製した。

上記電極（アノード触媒層13/多孔質アノードガス拡散シート12、カソード触媒層15/多孔質カソードガス拡散シート16）、及び縦250mm×横250mm×厚み8mmの溝付セパレータ板11、イオン交換膜（デュポン社製。商品名：ナフィオン）14を図2のように挟んで対向させて固

15 体高分子型燃料電池の単セルを構成した。

この単セルは燃料ガスとして水素と酸化ガス（空気）を通じ、10N/cm²の加圧下で運転し固体高分子型燃料電池の電池特性を評価した。

また、耐久性の評価として、出力0.3W/cm²で4000時間連続運転したときの出力の保持率（運転開始時の出力に対する4000時間運転時の出力の割合）を検討した。

20

カーボンブラックとVGC Fの配合条件及びそれを使用した触媒を使用した単セルの電池特性（最高出力、保持率）の結果を表5に示す。

表 5

	複合粉の製造条件及び配合割合						単セルの特性	
	カーボンブラック			VGCF		配合割合		
	種 類	熱処理温度 ℃	ホウ素含有量 質量%	種類	ホウ素含有量 質量%	VGCF添加量 質量%	最高出力 W/cm ²	耐久性能 %
実施例 8	KCB	—	—	VGCF1	—	5	0.43	9 3
実施例 9	KCB	—	—	VGCF4	—	5	0.45	9 5
実施例 10	KCB	—	—	B-VGCF1	0.5	3	0.42	9 8
実施例 11	KCB	—	—	B-VGCF4	5	3	0.46	9 7
実施例 12	GrCB	2500	—	VGCF3	—	7	0.45	9 3
実施例 13	GrCB	2700	—	VGCF4	—	7	0.49	9 6
実施例 14	GrCB	2500	—	B-VGCF2	3	4	0.50	9 7
実施例 15	GrCB	2700	—	B-VGCF5	0.5	4	0.49	9 8
実施例 16	B-GrCB	2500	3	VGCF1	—	2	0.51	9 3
実施例 17	B-GrCB	2700	0.5	VGCF5	—	2	0.47	9 8
実施例 18	B-GrCB	2500	5	B-VGCF3	7	1	0.49	9 7
実施例 19	B-GrCB	2700	7	B-VGCF6	3	1	0.48	9 8
比較例 10	KCB	—	—	—	—	—	0.11	7 3
比較例 11	GrCB	2700	—	—	—	—	0.28	8 1
比較例 12	B-GrCB	2700	7	—	—	—	0.32	8 5

- 5 表 4～5 から、従来、カーボンブラック単体で使用していた固体高分子型燃料電池用触媒担体に代えて、本発明による複合粉を担体として使用し白金または白金合金との混合物を主とする触媒層を電極に使用することにより発電効率が大幅にアップし、また数1000時間の長時間耐久性能も向上することが明らかである。

請求の範囲（案）

1. 一次粒径 100 nm 以下で X 線結晶子面間隔 C_0 が 0.680 nm 未満の炭素粉。

5

2. 一次粒径 100 nm 以下で X 線結晶子面間隔 C_0 が 0.6730 nm 以下である請求の範囲 1 に記載の炭素粉。

3. 炭素粉がカーボンブラックである請求の範囲 1 に記載の炭素粉。

10

4. 圧力 2 MPa の加圧状態のときに $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積比抵抗を示す請求の範囲 1 に記載の炭素粉。

5. ホウ素含有量が 0.001～5 質量％である請求の範囲 1 に記載の炭素粉。

15

6. ホウ素含有量が 0.1～5 質量％である請求の範囲 5 に記載の炭素粉。

7. カーボンブラックに炭化ホウ素 (B_4C) をホウ素量で 0.01～7 質量％添加し、非酸化性雰囲気で 2500℃ 以上で熱処理することを特徴とする請求の範囲 1 乃至 6 のいずれかひとつに記載の炭素粉の製造方法。

20

8. 炭化ホウ素 (B_4C) をホウ素量で 0.5～7 質量％添加する請求の範囲 7 に記載の炭素粉の製造方法。

25 9. カーボンブラックが、オイルファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラックからなる群から選ばれた少なくとも

一種である請求の範囲 7 に記載の炭素粉の製造方法。

1 0. 請求の範囲 1 乃至 6 のいずれかひとつに記載の炭素粉に繊維状炭素を混合したことを特徴とする触媒担持用導電性炭素複合粉。

5

1 1. 繊維状炭素が、気相成長炭素繊維である請求の範囲 1 0 記載の触媒担持用導電性炭素複合粉。

1 2. 炭素粉に気相成長炭素繊維を 1 ～ 7 質量%混合してなる請求の範囲 1 10 1 記載の触媒担持用導電性炭素複合粉。

1 3. 炭素粉が、2500℃以上の温度で熱処理されたものである請求の範囲 1 0 に記載の触媒担持用導電性炭素複合粉。

1 4. 気相成長炭素繊維が、2500℃以上の温度で黒鉛化处理されたものであり、該繊維中のホウ素含有量が0.001～5 質量%である請求の範囲 1 1 に記載の触媒担持用導電性炭素複合粉。

1 5. 気相成長炭素繊維中のホウ素含有量が0.1～5 質量%である請求の範囲 1 4 に記載の触媒担持用導電性炭素複合粉。

1 6. 白金または白金合金と触媒担持用として請求の範囲 1 乃至 6 のいずれかひとつに記載の炭素粉を主原料として用いた固体高分子型燃料電池用触媒。

1 7. 白金または白金合金と触媒担持用として請求の範囲 1 0 乃至 1 5 のいずれかひとつに記載の炭素複合粉を主原料として用いた固体高分子型燃料電

池用触媒。

18. 請求の範囲16または17に記載の触媒をアノード触媒層及び／またはカソード触媒層として使用した固体高分子型燃料電池セル。

5

19. 請求の範囲18に記載の固体高分子型燃料電池セルを少なくとも2つ以上積層させた固体高分子型燃料電池。

20. 請求の範囲16または17に記載の触媒をアノード及び／またはカソード電極に用いた固体高分子型燃料電池。

10

要約書

- 本発明は、(1)一次粒径100nm以下で、X線結晶子面間隔 C_0 が0.680nm未満、好ましくは0.6730nm以下で、圧力2MPaの加圧状態のときに
- 5 0.1 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積比抵抗を示す、ホウ素を0.1～5質量%含有する炭素粉、(2)その炭素粉の製造方法、(3)前記炭素粉に繊維状炭素特に気相成長炭素繊維を混合してなる触媒担持用導電性炭素複合粉、(4)前記炭素粉または導電性炭素複合粉を用いた固体高分子型燃料電池用触媒、(5)その触媒を固体高分子型燃料電池セル及び(6)固体高分子型燃料電池に関する。
- 10 本発明のホウ素含有炭素粉あるいは導電性炭素複合粉を使用することにより高性能で、発電効率、耐久性の向上した固体高分子型燃料電池が得られる。

09067596-053101